

Untersuchungen über die Hanfölsäure.

Von **A. Bauer** und **K. Hazura**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1886.)

Die vorstehende Abhandlung bildet den ersten Theil einer Untersuchung, welche wir begonnen haben, um die Natur der trocknenden Öle zu ergründen, und dieselbe betrifft zunächst das Verhalten der Hanfölsäure gegen Oxydationsmittel.

Die trocknenden Öle waren zwar schon zu wiederholtenmalen Gegenstand eingehender Studien, und in ausführlicher Darlegung behandelt G. J. Mulder die Natur dieser interessanten Körpergruppe in seiner: „Chemie der austrocknenden Öle.“¹

Allein noch immer fehlt es an den nöthigen Daten, um sich ein Urtheil über die Constitution dieser Stoffe, beziehungsweise derjenigen Säuren zu bilden, die die charakteristischen Bestandtheile der trocknenden Öle ausmachen und die zweifellos in die Classe der ungesättigten Verbindungen gehören.

Seit Mulder's Arbeit ist überdies eine geraume Zeit verstrichen, und man darf wohl hoffen, dass die Mittel, die dem Chemiker heute zur Verfügung stehen, dahin führen werden, dem angestrebten Ziele näher zu kommen. Wenn wir von dieser Absicht geleitet, zunächst das Hanföl, beziehungsweise die Hanfölsäure in den Kreis unserer Forschungen gezogen haben, so geschah dies, weil weder von Mulder, noch von Jenen,² die sich nach ihm mit der Chemie der trocknenden Öle beschäftigt haben, dieser Körper zum Gegenstand eines speciellen Studiums gewählt wurde, und wenn wir in erster Linie die Oxydationsproducte der Hanfölsäure zu ermitteln bestrebt waren, so rechtfertigt sich dies damit, dass diese wohl in erster Linie berufen sind, über

¹ Berlin 1867. Julius Springer. (Nach der holländ. Originalausgabe).

² Süssenguth, Kritische Zeitschrift für Chemie, 1865, 323.

die Bindung der Kohlenstoffkette des Hanfölsäuremoleküls Aufschluss zu verschaffen.

Neben dieser Aufgabe schien es uns ferner von grossem Interesse zu sein, eine entsprechende Aufklärung über die Natur und Zusammensetzung jener Stoffe zu erhalten, die Mulder durch Oxydation der trocknenden Öle an der Luft erhalten hatte, und unter denen das Linoxyn eine hervorragende Rolle spielt, zumal sich nicht läugnen lässt, dass die Kenntnis dieses Körpers, so wie die Kenntnis der Vorgänge, welche sich bei der Oxydation der trocknenden Öle vollziehen, ebenfalls für die Ergründung der Constitution dieser Stoffe wichtig ist. Eine Wiederholung der diesbezüglichen Untersuchungen erscheint umso mehr gerechtfertigt, als Mulder kaum mit reinen Substanzen gearbeitet hat, und noch weniger angenommen werden kann, dass es ihm gelungen ist, reine Individuen zu isoliren, vielmehr wahrscheinlich ist, dass seine Producte zum Theile Gemenge, zum Theile Glycerinverbindungen der bei der Oxydation entstehenden Oxysäuren oder deren Auhydride waren.

Diese Gesichtspunkte waren es, von denen wir uns bei dieser Arbeit leiten liessen, deren Resultate, so weit dieselben bisher zu bestimmten Schlüssen geführt haben, den Gegenstand der folgenden Zeilen bilden, wobei man uns, angesichts der dürftigen Angaben, die in der Literatur über die Hanfölsäure vorliegen, gestatten möge, Einiges über die Natur dieses Körpers voranzusenden.

I. Darstellung und Eigenschaften der Hanfölsäure.

Das Ausgangsproduct war eine rohe Hanfölsäure, die von dem Chemiker der Firma Wü rth und Comp., Herrn Wawrosch geliefert wurde. Dargestellt wurde dieses Rohproduct durch Verseifen von Hanföl (erhalten durch kaltes Pressen von Hanfsamen) und Zersetzung der ausgesalzenen Natronseife mit Schwefelsäure.

Aus dieser rohen Hanfölsäure, welche gelb gefärbt und trübe war, schieden sich nach drei Monate langem Stehen im Keller des Laboratoriums feste Fettsäuren ab, welche durch Abseihen und Abpressen von der Flüssigkeit getrennt wurden, welche nunmehr klar, aber dunkel gefärbt war. Behufs vollständiger Trennung wurden 500 Ccm. des flüssigen Productes in zwei Litern Weingeist

gelöst, mit überschüssigem Ammoniak verseift, die alkoholische Ammonseife mit vier Litern Wasser verdünnt und durch Zusatz von Chlorbaryumlösung (200 Grm. Chlorbaryum) die Barytseife hergestellt. Die Barytseife wurde abgeseiht, abgepresst und, nachdem sie lufttrocken geworden war, mit Äther extrahirt. Die das Barytsalz der Hanfölsäure enthaltende ätherische Lösung wurde zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser durchgeschüttelt und der Äther im Wasserstoffstrome abdestillirt. Die zurückbleibende Hanfölsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Eigenschaften der Hanfölsäure stimmen mit jenen in der Literatur für Leinölsäure angegebenen überein. Ihre Salze krystallisiren nicht, oxydiren sich begierig an der Luft und sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich; in Äther sind alle löslich, in Alkohol dagegen mit Ausnahme des Blei-, Mangan-, Natron- und Ammonsalzes unlöslich.

Von einer Analyse der Salze der Hanfölsäure wurde abgesehen und nur die Hanfölsäure selbst analysirt, nachdem sie vorher noch folgendermassen gereinigt wurde:

Die wässrige Lösung der Kaliseife wurde mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, dann wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther im Vacuum verdunsten gelassen und der Rückstand über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtconstanz getrocknet.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für
		$C_{16}H_{28}O_2$
I.	II.	
C 75·82	75·69	76·19
H 11·09	11·01	11·11
O 13·09	13·30	12·70

Die procentische Zusammensetzung der Hanfölsäure ist daher dieselbe, wie jene der Leinölsäure, ihre empirische Formel daher: $C_{16}H_{28}O_2$.

In Äther oder Eisessig vertheilt, addirt die Hanfölsäure genau 4 Atome Brom, was auch diese Formel bestätigt.

II. Verhalten der Hanfölsäure gegen schmelzendes Ätzkali.

Die Hanfölsäure gibt bei niedriger Temperatur mit Ätzkali verschmolzen, Myristinsäure, Essigsäure, Ameisensäure als Hauptproducte; in geringer Menge entsteht noch Azelaïnsäure.

Die Kalischmelze wurde folgendermassen durchgeführt:

180 Grm. Ätzkali wurden mit 50 Ccm. Wasser versetzt, hierauf bis zum Schmelzen erhitzt und sodann portionenweise 30 Grm. Hanfölsäure unter Umrühren eingetragen. Zuerst bilden sich zähe, braungelb gefärbte Klumpen der Kaliseife, welche fortwährend umgertührt werden müssen, damit sie von dem geschmolzenen Ätzkali bespült werden. Bei weiterem Erhitzen wird die zähe Masse locker, voluminös, nimmt eine braune Farbe an, wird dann wieder compact und sinkt zusammen, wobei die Farbe dunkelbraun wird. Eine Mischung der Kalisalze der entstandenen Producte mit dem geschmolzenen Ätzkali findet nicht statt.

Ist die Masse compact geworden, so wird die Schmelze unterbrochen, der Inhalt der Silberschale durch kaltes Wasser abgekühlt, in ziemlich viel Wasser vertheilt und die erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Wird diese Kalischmelze in vorstehend beschriebener Weise bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt und im richtigen Zeitpunkte unterbrochen, so scheidet sich nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure beim Erkalten auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein fester Fettsäurekuchen ab, welcher abgehoben und mit heissem Wasser so lange gewaschen wird, bis das kalt gewordene Waschwasser nicht mehr trübe erscheint.

Der feste Fettsäurekuchen enthält neben Myristinsäure noch unveränderte Hanfölsäure; die vereinigten Flüssigkeiten enthalten die Essigsäure, Ameisensäure und Azelaïnsäure.

Behufs weiterer Reinigung wurde der Fettsäurekuchen mit Ammoniak verseift und die wässrige Lösung der Ammonseife mit Chlorbaryum gefällt, das lufttrocken gewordene Gemenge der Barytsalze mit Äther extrahirt, wobei der hanfölsäure Baryt in Lösung geht. Das unlösliche Barytsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt, die

ausgeschiedene Fettsäure mit Kalilauge aufgenommen, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und aus der Kaliseife wieder mit Schwefelsäure die Fettsäure abgetrennt.

Die Ausbeute betrug 55 Grm. roher Fettsäure aus 100 Grm. Hanfölsäure.

Die rohe Säure wurde zuerst aus Petroleumäther, dann aus absolutem, ferner aus verdünntem Alkohol und zuletzt noch aus Benzol umkrystallisirt. Die Säure hatte dann den Schmelzpunkt $53-54^{\circ}$ C. ¹.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Gefunden		Berechnet für
		$C_{14}H_{28}O_2$
I.	II.	
C	73·13 73·23	73·05
H	12·20 12·03	12· 2
O	14·67 14·74	14·67

Die Analyse des Baryt- und Silbersalzes dieses Körpers ergab nach dem Trocknen bei 100° C. folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für
		$C_{14}H_{27}BaO_2$
I.	II.	
Ba	22·84 22·79	23·18

Gefunden		Berechnet für
		$C_{14}H_{27}AgO_2$
I.	II.	
Ag	31·64 31·81	32·24

Die vorliegenden Daten beweisen also, dass die vorliegende Fettsäure, welche bei der Verschmelzung der Hanfölsäure mit Kalihydrat entsteht, wirklich Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, ist.

Die früher besprochene, unter dem Fettsäurekuchen stehende Flüssigkeit wurde in einer Retorte einer Destillation unterzogen,

¹ Krafft (Berl. Ber. 12, pag. 1669) gibt den Schmelzpunkt der Myristinsäure zu $53\cdot8^{\circ}$ C. an.

um die flüchtigen Fettsäuren von den nicht flüchtigen zu trennen. Der in der Retorte bleibende Rückstand wurde mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein fester Körper in geringer Menge (circa 2 Grm. aus 100 Grm. Hanfölsäure), welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 101° schmolz und nach dem Trocknen im Vacuum, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen gab:

Gefunden		Berechnet für
		$C_9H_{16}O_4$
I.	II.	
C . . .	57·57 57·39	57·44
H . . .	8·55 8·63	8·51
O . . .	33·88 33·98	34·05

Diese Zahlen stimmen gut mit den für Lepargylsäure berechneten überein.

Obwohl der Schmelzpunkt dieser Säure (Azelaïnsäure von Arppe ¹⁾ zu 106° C. angegeben wird, so nehmen wir doch keinen Anstand, diesen Körper als Lepargylsäure zu bezeichnen, indem wir annehmen dürfen, dass dessen Schmelzpunkt durch Vorhandensein einer unbedeutenden Menge von Verunreinigung erniedrigt ist.

Bei der Untersuchung der aus 100 Grm. Hanfölsäure gewonnenen, mit Wasserdampf abgetriebenen flüchtigen Fettsäuren, welche nach den gewöhnlichen Methoden durchgeführt wurde, konnte nur Ameisensäure und Essigsäure entdeckt werden; ihre Menge ist nicht unbedeutend, da zu ihrer Absättigung 11 Grm. Natriumhydroxyd verbraucht wurden.

III. Oxydation der Hanfölsäure.

a) Mit Kaliumhyper-manganat bei Gegenwart von Wasser.

Je 5 Grm. Hanfölsäure wurden in 500 Ccm. Wasser vertheilt, nach und nach mit 700 Ccm. einer zweiprocentigen Kaliumhyper-

¹ Annalen d. Chemie, 124, pag. 186.

manganatlösung versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der rothen Farbe erhitzt.

Die heisse Lösung wurde von dem gebildeten Manganhyperoxyd abfiltrirt, dieses mit kalihaltigem, heissem Wasser gewaschen. Das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat gab an Äther ein festes Product ab, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 101° C. schmolz. Die Krystalle waren weisse, perlmutterglänzende, der Benzoesäure ähnliche Blättchen. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_9H_{16}O_4$
	I.	II.	
C	57·34	57·10	57·44
H	8·49	8·46	8·51
O	34·17	34·44	34·05

Das Silbersalz dieser Säure schwärzt sich an der Luft. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab es bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_9H_{14}O_4Ag_2$
C	26·67	26·86
H	3·54	3·48
Ag	53·62	53·73
O	16·17	15·93

Somit ist die vorliegende Substanz, deren Ausbeute circa 20% beträgt: Azelaïnsäure. Neben ihr bilden sich in geringer Menge niedere Fettsäuren, unter anderen Buttersäure.

b) Mit Kaliumpermanganat bei Ausschluss von Wasser.

Je 5 Grm. Haufölsäure wurden mit 10 Grm. festem Kaliumpermanganat verrieben und auf dem Wasserbade durch 8 Stunden erwärmt. Die erhaltene syrupöse Masse wurde mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die heisse Lösung vom gebildeten Manganhyperoxyd abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther ging eine feste Säure,

welche bei 104° C. schmolz und im Vacuum, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C 57·36	57·44
H 8·58	8·51
O 34·06	34·05

Diese Zahlen stimmen mit jenen, für Azelaïnsäure berechneten überein, woraus folgt, dass sich bei der Oxydation der Hanfölsäure auch unter obgenannten Bedingungen Azelaïnsäure bildet.

c) Mit Braunstein und Schwefelsäure.

Werden 5 Grm. Hanfölsäure mit 10 Grm. Braunstein und 100 Cem. verdünnter Schwefelsäure (1:6) erhitzt, bis sich aller Braunstein gelöst hat, so erhält man nach dem Ausschütteln mit Äther auch geringe Mengen von Azelaïnsäure. Der grössere Theil der Hanfölsäure verharzt.

d) Mit Wasserstoffsperoxyd.

Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes der Hanfölsäure mit einer 3^o/₁₀igen Lösung von Wasserstoffsperoxyd erhitzt, so bildet sich nach einiger Zeit eine milchige Trübung; offenbar entstanden durch Ausscheidung von Hanfölsäure. Diese Säure wurde durch Zusatz von Ätzkali gelöst und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Trübung nicht mehr eintrat. Wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers ein Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt und sich ebenfalls als unreine Azelaïnsäure erwies.

e) Mit Kaliumhyperpermanganat in alkalischer Lösung.

Die Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumhyperpermanganat in alkalischer Lösung, welche Methode Saytzeff mit Erfolg für Ölsäuren anwendete, verläuft anders als die bis jetzt besprochenen Oxydationen. Man gelangt zu Körpern, welche im Molekül dieselbe Zahl Kohlenstoffatome enthalten wie die Hanfölsäure.

Nach vielfachen Versuchen wurden für die Oxydation folgende Verhältnisse ausgemittelt:

Je 30 Grm. Hanfölsäure wurden mit 36 CC. einer Kalilauge von der Dichte 1.27 verseift, die erhaltene Seife in 1½ Litern Wasser gelöst und in diese, auf 0° C. gekühlte Lösung wurden unter fortwährendem Umrühren 1½ Liter einer zweiprocentigen Kaliumhyper-manganatlösung einfließen gelassen.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelgrün und nach einiger Zeit setzt sich Manganhyperoxyd ab. Das Ganze wird zur Beendigung der Oxydation 12 Stunden stehen gelassen.

Wenn man nun vom Manganhyperoxyd abfiltrirt, und das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert, so fällt ein flockiger Niederschlag heraus, welcher neben unverändert gebliebener Hanfölsäure, die bei der Oxydation gebildeten festen, unlöslichen Säuren enthält. Im Filtrat sind die festen, in Wasser die löslichen Säuren enthalten.

Mit einer Partie wurde der Versuch mit Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse durchgeführt und ergab, dass sich aus der angewandten Menge von 30 Grammen der Hanfölsäure: 22 Gramme fester, in Wasser unlöslicher Säuren bilden.

Davon waren 6 Gramm vollständig in Äther unlöslich, in welchen neben einer festen Säure, die unoxydirt gebliebene Hanfölsäure (etwa 10 Gramme) ging.

Von den in Wasser löslichen Säuren haben sich etwa zwei Gramme Azelaïnsäure neben etwas Buttersäure gebildet.

Wie dieser Versuch lehrt, bleibt ein Drittel der Hanfölsäure unoxydirt. Trotzdem empfiehlt es sich nicht, mit grösseren Mengen Kaliumhyper-manganat zu arbeiten, da sonst die Ausbeute an dem in Äther unlöslichen Körper, welcher als wichtigstes Oxydationsproduct erscheint, eine viel geringere ist. Die Oxydation ist bei einem grösseren Zusatz von Kaliumhyper-manganat eine energischere, und zwar bildet sich dann vorzugsweise Azelaïnsäure.

Wäscht man die ausgeschiedenen, festen Säuren mit Äther nur solange, als nothwendig ist, um die beigemengte Hanfölsäure zu entfernen, so hinterbleibt ein bei 140° C. schmelzender Rückstand, der aus einem Gemenge zweier Körper besteht, von denen der eine, bei 133° C. schmelzende, durch fortgesetztes Waschen

mit Äther entfernt werden kann, so dass der andere bei 160° C. schmelzende rein zurückbleibt.

Man kann dieses Gemenge auch durch wallendes Kochen mit der 2000-fachen Menge Wasser in seine Bestandtheile zerlegen, wobei der bei 133° C. schmelzende Körper zurückbleibt. Die Auskochungen scheiden beim Erkalten die bei 160° C. schmelzende Substanz in Nadeln aus. Dieselbe bildet das wichtigste Oxydationsproduct der Hanfölsäure und sei vorläufig Sativinsäure genannt.

Sativinsäure.

Zur Darstellung der Sativinsäure ist es nicht nöthig, reine Hanfölsäure zu verwenden. Man kann auch von der rohen Säure ausgehen, welche noch feste Fettsäuren enthält.

Die unten angeführten Resultate der Analysen beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung, und zwar stellt das Product, dessen Analyse mit

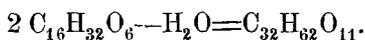
- I bezeichnet ist, ein durch anhaltendes Waschen mit Äther von dem bei 133° schmelzenden Product befreite Sativinsäure dar, während die Analysen
- II und III eine aus Auskochungen auskrystallisirte, nicht weiter gereinigte Säure betreffen. Analyse
- IV wurde mit einer Sativinsäure durchgeführt, die mehrmals aus Wasser, Analyse
- V mit einer solchen die aus Alkohol umkrystallisirt war. Das Materiale, welches bei der Analyse
- VI angewendet war, wurde durch Kochen mit Kalilauge von 1.27 specifischen Gewicht, Lösen der Seife in Wasser, Ausfällen mit Schwefelsäure und Waschen des flockigen Niederschlages mit Wasser gereinigt.

Die Substanz wurde zur Analyse stets bei 140° C. getrocknet, der Schmelzpunkt war bei allen Partien 160° C. und blieb auch nach dem neuerlichen Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig constant.

Die Elementaranalysen ergaben die folgenden auf Procente bezogenen Zahlenresultate:

	I	II	III	IV	V	VI	Berechnet für $\underline{C_{32}H_{62}O_{11}}$
C:	61·52	—61·49	—61·49	—61·52	—61·54	—61·63	61·74
H:	10·24	—10·14	—9·92	—9·98	—10·08	—10·28	9·96
O:	28·24	—28·37	—28·59	—28·50	—28·38	—28·09	28·30

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{32}H_{62}O_{11}$, sonach kann man sich die Sativinsäure durch Zusammentritt zweier Moleküle einer Tetraoxyfettsäure unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden denken.



Die Sativinsäure krystallisirt aus Wasser in seidenartig glänzenden, mikroskopischen Nadeln, welche sich fettig anfühlen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Äther, Schwefelkohlenstoff Benzol, und Chloroform. Dagegen löst sie sich in 2000 Theilen siedenden Wassers; sie löst sich in Eisessig, ferner, wenn auch schwer, in Alkohol und in einem Gemenge von Alkohol und Chloroform.

Salze der Sativinsäure.

Das Kalisalz bildet sich beim Kochen der Säure mit einer Lösung von Kaliumcarbonat. Es krystallisirt beim Abkühlen in glänzenden Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet für $\underline{C_{32}H_{60}O_{11}K_2}$
K	10·75
	11·18

Das in gleicher Weise dargestellte Natronsalz bildet glänzende Blättchen und krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse ergab: nach dem Trocknen bei 100° C.

	Berechnet für $\underline{C_{32}H_{60}O_{11}Na_2}$
Na	6·94
	6·91

Das Barytsalz fällt als weisser flockiger Niederschlag beim Vermischen der Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum.

Die Analyse ergab:

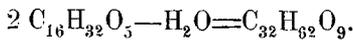
	Berechnet für $\underbrace{C_{32}H_{60}O_{11}Ba}$
Ba 17·86	18·09

Die übrigen Salze der Sativinsäure können aus dem Ammonsalz durch Fällung mit löslichen neutralen Salzen der betreffenden Metalle erhalten werden. Sie bilden zumeist flockige Niederschläge.

Der bei der Oxydation der Hanfölsäure neben Sativinsäure entstehende, in Wasser vollkommen unlösliche Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

			Berechnet für $\underbrace{C_{32}H_{62}O_9}$
	I	II	
C . . .	64·96	64·87	65·09
H . . .	11·15	11·04	10·57
O . . .	23·89	24·09	24·34

Darnach wäre dieser bei 133° schmelzende, in Äther schwer lösliche, in Wasser aber unlösliche Körper aus zwei Molekülen eine Trioxyfettsäure durch Wasseraustritt entstanden:

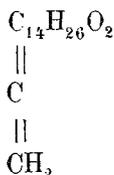


Die Hanfölsäure gehört zu den Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ und hat, den erhaltenen analytischen Daten zu Folge, dieselbe Zusammensetzung wie die Leinölsäure, nämlich: $C_{16}H_{28}O_2$.

Die Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat liefert Producte, unter welchen sich solche befinden, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, und deren weiteres Studium, welches wir uns vorbehalten, einen näheren Einblick in die Constitution der Hanfölsäure verspricht.

Dagegen gestaltet das Verhalten der Hanfölsäure zu schmelzendem Ätzkali heute schon, wenn auch mit allem Vorbehalt,

eine Ansicht über die Constitution der Hanfölsäure auszusprechen. Wie früher gesagt wurde, bildet die Hanfölsäure bei dieser Gelegenheit als Hauptproduct: Myristinsäure: $C_{14}H_{28}O_2$, dann Ameisensäure und Essigsäure, und da wohl angenommen werden darf, dass die Spaltung aller Wahrscheinlichkeit nach an jener Stelle stattfindet, an welcher die mehrfache Bindung vorhanden ist, und vor allem an zwei doppelte Bindungen zu denken ist, so dürfte unter den möglichen Formeln, die folgende:



zulässig erscheinen.

Zur Rechtfertigung dieser Auffassung mag hier darauf hingewiesen werden, dass nach den bisher vorliegenden Untersuchungen fast alle Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ beim Schmelzen mit Kalihydrat in zwei einbasische Fettsäuren zerfallen.

So bildet die Crotonsäure¹ zwei Moleküle Essigsäure. Die Angelikasäure² und die Tiglinsäure geben Essigsäure und Propionsäure, die Brenzterebinsäure³ Essigsäure und Isobuttersäure, die Undecylensäure⁴ Essigsäure und Nonylsäure, die Ölsäure⁵ Essigsäure und Palmitinsäure, die Erucasäure⁶ Essigsäure und Arachinsäure. Nur die Campholsäure⁷ scheint eine Ausnahme zu bilden, da beim Verschmelzen derselben mit Ätzkali keine Caprylsäure auftritt.

Von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$, die für unseren Fall die entscheidenden sind, wurden ebenfalls schon einige auf ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali studirt und gefunden, dass

¹ Kekulé, Annalen d. Chemie 162, p. 216.

² Ascher, Berl. Ber. 2, p. 685.

³ Williams, Berl. Ber. 6, p. 1095.

⁴ Becker, Berl. Ber. 11, p. 1412.

⁵ Varrentrapp, Annalen d. Chemie 35. 196.

⁶ Fitz, Berl. Ber. 4, p. 444.

⁷ Barth, Annalen d. Chemie. 107, p. 249.

die Undecolsäure¹, Önanthsäure, ferner die Stearolsäure² bei niederer Temperatur Hypogäsäure bildet, bei höherer Temperatur entsteht Myristinsäure. Pentinsäure³ gibt Ameisensäure⁴ und Buttersäure; Hexinsäure⁴ Ameisensäure und Valeriansäure; Heptinsäure⁵ Ameisensäure und Capronsäure.

¹ Krafft. Berl. Ber. 11, p. 1414.

² Marasse. Berl. Ber. 2, pag. 359.

³ Demarçay. Annales d. chimie [5] 20, pag. 465.

⁴ Demarçay. Annales d. chimie [5] 20, pag. 468.

⁵ Demarçay. Annales d. chimie [5] 20, pag. 472.
